

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-511626**(P2006-511626A)**(43) 公表日 **平成18年4月6日(2006.4.6)**

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 123/00 (2006.01)		C O 9 D 123/00	4 J O 3 8
C O 9 D 5/03 (2006.01)		C O 9 D 5/03	
C O 9 D 7/12 (2006.01)		C O 9 D 7/12	
C O 9 D 125/06 (2006.01)		C O 9 D 125/06	
C O 9 D 191/06 (2006.01)		C O 9 D 191/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2003-584189 (P2003-584189)	(71) 出願人	597109656
(86) (22) 出願日	平成15年4月4日 (2003.4.4)		クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
(85) 翻訳文提出日	平成16年10月7日 (2004.10.7)		シユレンクテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/003518		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
(87) 国際公開番号	W02003/087242		ルト・アム・マイン、ブリュニングスト
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)		ラーセ、50
(31) 優先権主張番号	102 16 118.6	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成14年4月12日 (2002.4.12)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100092244
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), CN, JP, US		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 粉末塗料におけるメタロセンワックスの用途

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明は、メタロセン触媒を使用して製造されるポリオレフィンワックスを粉末塗料において添加物として使用することにおよび顔料含有粉末塗料の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末塗料においての添加物としての、メタロセン触媒によって合成されたポリオレフィンワックスの用途。

【請求項 2】

ポリオレフィンワックスが炭素原子数 3 ~ 6 のオレフィンまたはスチレンから誘導されている、請求項 1 に記載の用途。

【請求項 3】

ポリオレフィンワックスが 70 ~ 165 ° C の滴り点、140 ° C で 10 ~ 10,000 mPa・s の熔融粘度および 0.85 ~ 0.98 g/cm³ の密度を有する、請求項 1 または 2 に記載の用途。

10

【請求項 4】

ポリオレフィンワックスが極性変性されている請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 5】

ポリオレフィンワックスが以下の

- a) ポリエチレングリコール、
- b) PE- ワックス、
- c) PTFE -ワックス、
- d) PP- ワックス、
- e) アミドワックス、
- f) FT -パラフィン、
- g) モンタンワックス、
- h) 天然ワックス、
- i) マクロ結晶質-および微小結晶質パラフィン、
- j) 極性ポリオレフィンワックス、または
- k) ソルビタンエステル、
- l) ポリアミド、
- m) ポリオレフィン、
- n) PTFE、
- o) 湿潤剤、
- p) 珪酸塩

20

からなる群から選択される 1 種類以上の助剤および添加物と、ポリオレフィンワックス：助剤および添加物の重量比 1:50 ~ 50:1 (重量%) でブレンドした状態で存在する請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の用途：

30

【請求項 6】

ポリオレフィンワックスおよび場合によっては混入された助剤および添加物が $d_{90} < 40 \text{ m}$ の粒度分布を有する超微細粉末として存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 7】

バインダー、顔料および充填剤並びに通例の助剤よりなる粉末塗料を製造する方法において、添加物を請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載に従って添加することを特徴とする、上記方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はメタロセン触媒によって合成されたポリオレフィンワックスを粉末塗料において添加物として用いること並びに顔料化された粉末塗料を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

同方向回転二軸スクリー式押出機または一軸スクリー式ニーダーにおいて押出成形

50

することにより粉末塗料を製造することは常識である。粉末塗料は、

- バインダー；例えばエポキシド、トリグリシジルイソシアヌレート (TGIC)、 - ヒドロキシアルキルアミンまたはブロックイソシアネート (ウレトジオン類) を用いて架橋されるポリエステル樹脂；

・ クリヤーラッカーでない限り、顔料および充填剤；顔料は高い熱安定性を有していなければならない。それらの例にはフタロシアニン類、キナクリドン類、アゾ顔料、ペリレン - およびペリノン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、アントラキノロン顔料、イソインドリノン - およびイソインドリン顔料、アントアントロン顔料、ジオキサジン顔料、キノフタロン顔料およびジケトピロ - ロピロール顔料がある。

・ 添加物；例えば脱気剤、艶消し剤、酸化防止剤、潤滑用添加物、展延剤および耐引掻き性向上剤；
で組成されている。 10

【 0 0 0 3 】

従来技術に従って粉末塗料を製造する場合には、ワックスが添加物として、以下の効果を達成するために使用される：

- 摩砕性の改善、
- 噴霧装置およびそのホースラインでの付着の防止、
- 耐引掻き性の向上、
- 耐磨耗性の向上、
- 顔料成分の分散困難性の改善、
- エフェクト顔料の場合の顔料粒子の配向
- 色強度の向上
- 艶消し効果の取得、
- 感触の改善 (“ 柔らかな感触 ”)
- 潤滑性の向上、
- 金属マーキングの改善
- エフェクト顔料の混入性の改善
- 流動特性への影響
- 耐ブロッキング性の改善
- 押出成形過程での脱気 (devolatilization) の向上
- 押出成形過程での生産性の向上。 20

【 0 0 0 4 】

粉末塗料の製造の際に全ての成分を混合機中で最初に予め混合し、次いで押出機またはニーダー中で 80 ~ 130 ° C で均一化しそして最後に粉碎および分級によって究極の粒度とする。顔料を混入した系を製造する場合には、最適な色強度を得るために、顔料凝集物をできるだけ細かい粒子に崩壊させそして顔料凝集物を分散物中に出来るだけ均一に分散させることが特に重要である。今日、これは、分散助剤を使用することなく、使用される押出機またはニーダーのスクリュウ形状によって機械的エネルギーを導入することによって行われている。 40

【 0 0 0 5 】

粉末塗料の重量を基準として 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % の濃度で使用されるワックス添加物は、一般にポリオレフィンワックス、PTFE- ワックス、アミドワックス、FT- パラフィン類、モンタンワックス、天然ワックス、マクロ結晶質 - および微小結晶質パラフィン、ソルビタンエステルおよびメタロセンワックスである。

【 0 0 0 6 】

適するポリオレフィンワックスは第一にポリエチレン - およびポリプロピレンワックスである。これらは高分子ポリオレフィン樹脂の熱分解によってまたは相応するモノマーの直接的重合によって製造できる。適する重合法には、例えばエチレンを高圧高温のもとでラジカル重合してワックスとする高圧法、およびオレフィンを有機金属触媒を比較的到低い圧力および温度のもとで重合する低圧法またはチグラー法がある。低圧法は均一な構造 50

のホモポリマーワックスの製造だけでなく２種類以上のオレフィンと一緒に重合することによってコポリマーを合成することも可能とする。

【０００７】

近年に種々の低圧法として、メタロセン化合物を有機金属触媒として使用する方法が公知になっている。これらのメタロセン化合物はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムの原子を活性種として含有しそして一般に助触媒、例えば有機アルミニウム化合物または硼素化合物、特にアルミノキサン化合物と組合せて使用される。重合は必要な場合には分子量調整剤としての水素の存在下で行われる。メタロセン法の特徴は、旧来のチグラー法に比較してより狭い分子量分布、コモノマーのより均一な導入、より低い融点およびより高い触媒収率でワックスを得ることができることである。ポリオレフィンワックスを製造するためにメタロセン触媒を用いて行われるこの種の重合法は例えばヨーロッパ特許出願公開第 0, 571, 882 号明細書に記載されている。

10

【０００８】

ヨーロッパ特許出願公開第 0, 890, 619 号明細書には印刷インクおよび塗料においてメタロセンポリオレフィンワックスを使用することを開示している。ワックスの添加に関して特別な要求のある粉末塗料については、そこでは言及されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、粉末塗料の用途特性を適当な分散剤を使用することによって改善することである。

20

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者は、メタロセン触媒を使用して製造されるポリオレフィンワックスが粉末塗料において添加物として使用するのに特に有利に適することを見出した。特にメタロセンポリオレフィンワックスは押出成形性、艶消し効果、潤滑性、塗膜硬度、耐摩耗性および分散困難性 (Dispergierhaerte) に関して改善された効果を発揮する。

【００１１】

それ故に本発明は、メタロセン触媒を使用して合成されたポリオレフィンワックスを粉末塗料において添加物として使用することに関する。

30

【００１２】

ポリオレフィンワックスは３～６個の炭素原子を有するオレフィン、またはスチレンから誘導するのが有利である。

【００１３】

一般に適するポリオレフィンワックスにはエチレン、プロピレンのホモポリマー、エチレンとプロピレンとのコポリマー、またはエチレンまたはプロピレンと１種類以上の１－オレフィンとのコポリマーが含まれる。使用される１－オレフィンは炭素原子数３～１８、好ましくは３～６の直鎖状のまたは分岐したオレフィンである。１－オレフィンは芳香族置換基を有していてもよい。

【００１４】

エチレンおよびプロピレンの他の適する１－オレフィンの例には１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテンまたは１－オクタデセン、更にスチレンがある。エチレンまたはプロピレンのホモポリマー、またはエチレンとプロピレンまたは１－ブテンとのコポリマーが特に有利である。コポリマーの場合にはそのエチレン含有量が好ましくは７０～９９．９重量％、特に好ましくは８０～９９重量％である。

40

【００１５】

本発明に従って使用されるポリオレフィンワックスは、メタロセン触媒を用いて直接的に重合することによるかまたはメタロセン触媒を用いて製造された上記の組成のポリオレフィン合成樹脂を熱分解することによっても製造することができる。

【００１６】

50

70 ~ 165、好ましくは100 ~ 160の滴り点、140（ポリエチレンワックス）でまたは170（ポリプロピレンワックス）で10 ~ 10,000 mPa s、好ましくは50 ~ 5,000 mPa sの溶融粘度、および20で0.85 ~ 0.98 g/cm³の密度を有するポリオレフィンワックスを用いるのが特に有利である。有利なポリオレフィンワックスは $M_w/M_n < 5$ の分子量分布を有している。

【0017】

ポリオレフィンワックスを製造するためのまたは熱分解のために使用されるポリオレフィンポリマーを製造するためのメタロセン触媒は式 M^1Lx で表されるキラルなまたは非キラルな遷移金属化合物である。遷移金属化合物 M^1Lx は少なくとも1つの π -リガンド、例えばシクロペンタジエニル-リガンドが結合している少なくとも1つの金属原子 M^1 を有している。更に、中心金属原子 M^1 には置換基、例えばハロゲン原子、アルキル、アルコキシまたはアリアル基が結合していてもよい。 M^1 は元素周期律表の第 III、IV、V または VI 主属の元素、例えば Ti, Zr または Hf であるのが好ましい。シクロペンタジエニル-リガンドとは非置換のシクロペンタジエニル基および置換されたシクロペンタジエニル基、例えばメチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロインデニルまたはオクタヒドロフルオレニル基を意味する。 π -リガンドは橋架けされていてもまたは橋架けされていなくてもよく、その際に単一および多重ブリッジ（環系によるブリッジも含む）の両方が可能である。“メタロセン”とは、1つより多いメタロセン-フラグメントを含む化合物、いわゆる多核メタロセンも含む。これらは任意の置換パターンおよびブリッジ変種を有していてもよい。かかる多核メタロセンの個々のメタロセン-フラグメントは互いに同一でも異なってもよい（ヨーロッパ特許出願公開第0,632,063号明細書（A））。

【0018】

メタロセンの一般的構造式およびポリオレフィンワックスの製造でのその使用は、例えばヨーロッパ特許出願公開第0,571,882号明細書（A）に記載されている。

【0019】

本発明で使用されるポリオレフィンワックスは、そのままでまたは極性変性された状態でも使用できる。極性変性は、例えば空気または酸素含有ガスで酸化することによって、または例えば不飽和カルボン酸、例えばマレイン酸をグラフト結合させることによって達成することができる。酸化変性の例はヨーロッパ特許出願公開第0,890,583号（A）明細書に開示されており、不飽和カルボン酸での変性例はヨーロッパ特許出願公開第0,941,257号（A）明細書に記載されている。

【0020】

本発明のポリオレフィンワックスは純粋な状態でも、またはメタロセン触媒を用いて製造されていない1 ~ 50重量%の割合の他のワックス成分とのブレンド状態でも使用することができる。このブレンドは溶融状態で行うかまたは固体状態で各成分を混合することで行うことができる。以下のブレンド成分が適する：

- a) ポリエチレングリコール、
- b) PE - ワックス、
- c) PTFE - ワックス、
- d) PP - ワックス、
- e) アミドワックス、
- f) FT - パラフィン、
- g) モンタンワックス、
- h) 天然ワックス、
- i) マクロ結晶質-および微小結晶質パラフィン、
- j) 極性ポリオレフィンワックス、または
- k) ソルビタンエステル、
- l) ポリアミド、
- m) ポリオレフィン、

10

20

30

40

50

- n) PTFE、
- o) 湿潤剤、
- p) 珪酸塩。

【0021】

添加物 a) は、好ましくは 10 ~ 50, 000 ダルトン、特に 20 ~ 35, 000 ダルトンの分子量範囲のポリエチレングリコールが適する。ポリエチレングリコールはメタロセンワックス含有組成物の好ましくは 2 重量%までの量で添加することができる。

【0022】

添加物 b) は、有利な実施態様においては、メタロセン触媒によって製造されておらずかつ 700 ~ 10, 000 g / モルの数平均分子量および 80 ~ 140 の滴り点を有するポリエチレンホモポリマーおよび - コポリマーワックスである。

10

【0023】

添加物 c) は、有利な実施態様においては、30, 000 ~ 2, 000, 000 g / モル、特に 100, 000 ~ 1, 000, 000 g / モルの分子量を有するポリテトラフルオロエチレンである。

【0024】

添加物 d) は、有利な実施態様においては、メタロセン触媒によって製造されておらずかつ 700 ~ 10, 000 g / モルの数平均分子量および 80 ~ 140 の滴り点を有するポリプロピレンホモポリマーおよびコポリマーワックスである。

【0025】

20

添加物 e) は、有利な実施態様においては、アンモニアまたはエチレンジアミンと飽和および / または不飽和脂肪酸との反応によって製造できるアミドワックスである。この脂肪酸は例えばステアリン酸、獣脂酸、パルミチン酸またはエルカ酸が適する。

【0026】

添加物 f) は、有利な実施態様においては、400 ~ 800 g / モルの数平均分子量および 80 ~ 125 の滴り点を有する FT - パラフィンである。

【0027】

添加物 g) は好ましくは酸ワックスおよびエステルワックスを含めた C₂₂ ~ C₃₆ カルボン酸炭素鎖を有するモンタンワックスである。

【0028】

30

エステルワックスは好ましくはモンタン酸と炭素原子数 2 ~ 6 の一価または多価アルコール、例えばエタングジオール、ブタン - 1, 3 - ジオールまたはプロパン - 1, 2, 3 - トリオールとの反応生成物である。

【0029】

添加物 h) は、有利な一つの実施態様においては、カルナバワックスまたはカンデリラろうである。

【0030】

添加物 i) は、石油精製工程で得られるパラフィンおよび微小結晶ワックスである。かかるパラフィンの滴り点は好ましくは 45 ~ 65 であり、かかる微小結晶質ワックスのそれは好ましくは 73 ~ 100 である。

40

【0031】

添加物 j) は、有利な実施態様においては、エチレン - またはプロピレンホモポリマーおよびコポリマーワックスまたはそれに無水マレイン酸がグラフトしたポリマーを酸化することによって製造できる極性ポリオレフィンワックスである。この目的のためには 90 ~ 165 、特に 100 ~ 160 の滴り点、140 (ポリエチレンワックス) でまたは 170 (ポリプロピレンワックス) で 10 ~ 10, 000 mPa s、好ましくは 50 ~ 5000 mPa s の溶融粘度、および 20 で 0.85 ~ 0.98 g / cm³ の密度を有するポリオレフィンワックスが特に有利である。

【0032】

添加物 k) は、有利な実施態様においては、ソルビトールと飽和および / または不飽和

50

脂肪酸および/またはモンタン酸との反応生成物である。この脂肪酸は例えばステアリン酸、獣脂酸、パルミチン酸またはエルカ酸が適する。

【0033】

添加物 l) は好ましくは、粉碎されたポリアミド類であり、例えばナイロン - 6、ナイロン - 6,6 またはナイロン - 12 である。ポリアミドの粒度は好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にある。

【0034】

添加物 m) はポリオレフィン、例えば数平均分子量として好ましくは $10,000 \sim 1,000,000$ ダルトン、特に $15,000 \sim 500,000$ ダルトンの分子量を有しそして粒度が粉碎の結果として好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にある高密度または中密度のポリプロピレン、ポリエチレンまたはプロピレンとエチレンとのコポリマーである。

10

【0035】

添加物 n) は、好ましくは $500,000 \sim 10,000,000$ ダルトン、特に $500,000 \sim 2,000,000$ ダルトンの数平均分子量を有しそして粒度が粉碎の結果として好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にある熱可塑性 PTFE である。

【0036】

添加物 o) は一般に液体の表面張力を下げる両親媒性化合物が適する。湿潤剤は例えばアルキルエトキシレート類、脂肪アルコールエトキシレート、アルキルベンゼンスルホナートまたはベタイン類がある。

20

【0037】

添加物 p) は処方において充填剤または顔料として使用されない珪酸塩が適する。シリカ類またはタルクを用いるのが有利である。

【0038】

成分 a) と成分 b) ~ p) との混合比は $1 \sim 50$ 重量%の a) と $1 \sim 50$ 重量%の b) ~ p) との範囲内で変更し得る。2種類以上の成分 b) ~ p) の混合物を使用する場合には、これらの成分の量の合計について量表示をする。

【0039】

一つの有利な実施態様において、ワックスは本発明の目的のために微小化した状態で使用する。ポリオレフィンワックスおよび場合によっては混入される助剤および添加物は $d_{90} < 40 \mu\text{m}$ の粒度分布を有する超微細粉末の状態を使用するのが有利である。

30

【0040】

本発明は更に、バインダー、顔料および充填物並びに慣用される助剤よりなる粉末塗料を製造する方法において、本発明の添加物を添加することを特徴とする、上記方法にも関する。

【実施例】

【0041】

(表1) 原料物質

物質	酸価	滴り点	粘度
メタロセン PE ワックス 1)	0 mg KOH/g	124°C	250 mPas (140°C)
メタロセン PP ワックス 2)	0 mg KOH/g	135°C	40 mPas (170°C)
酸化されたメタロセン PE ワックス 3)	20 mg KOH/g	114°C	200 mPas (120°C)
チグラーPE ワックス	0 mg KOH/g	125°C	300 mPas (140°C)
チグラー PP ワックス	0 mg KOH/g	160°C*	1500 mPas (170°C)
酸化された PE ワックス	20 mg KOH/g	114°C	200 mPas (120°C)
アミドワックス	6 mg KOH/g	140°C	10 mPas (150°C)
モンタンワックス 1	17 mg KOH/g	82°C	30 mPas (100°C)
モンタンワックス 2	14 mg KOH/g	100°C	300 mPas (120°C)
PTFE ワックス	-	-	-
カルナウバワックス	9 mg KOH/g	82°C	30 mPas (90°C)
FT パラフィン	0 mg KOH/g	110°C	15 mPas (120°C)

10

【 0 0 4 2 】

- 1) ヨーロッパ特許出願公開第0 571 882号明細書 (A) に従って製造
- 2) ヨーロッパ特許出願公開第0 890 584号明細書 (A) に従って製造
- 3) ヨーロッパ特許出願公開第0 890 583号明細書 (A) に従って製造

20

*) 環球法による軟化点

【 0 0 4 3 】

(表 2) 試験した試験体

略語	ワックス 1	ワックス 2	ワックス 3	混合 比
M1	酸化されたメタロセン PE ワックス	カルナウバワックス		1:1
V1	酸化された PE ワックス	カルナウバワックス		1:1
M2	メタロセン PE ワックス	酸化されたメタロセン PE ワックス		7:3
V2	PE ワックス	酸化された PE ワック ス		7:3
M3	メタロセン PE ワックス	アミドワックス		1:1
V3	PE ワックス	アミドワックス		1:1
M4	メタロセン PE ワックス	PTFE ワックス		9:1
V4	PE ワックス	PTFE ワックス		9:1
M5	メタロセン PE ワックス	酸化されたメタロセン PE ワックス	PTFE ワックス	12:7:1
V5	PE ワックス	酸化された PE ワック ス	PTFE ワックス	12:7:1
M6	メタロセン PP ワックス	アミドワックス		1:1
V6	PP ワックス	アミドワックス		1:1
M7	メタロセン PP ワックス	アミドワックス		5:1
V7	PP ワックス	アミドワックス		5:1
M8	メタロセン PP ワックス	メタロセン PE ワック ス		1:1
V8	PP ワックス	PE ワックス		1:1
M9	メタロセン PP ワックス	酸化されたメタロセン PE ワックス		1:1
V9	PP ワックス	酸化された PE ワック ス		1:1
M10	酸化されたメタロセン PE ワックス	モンタンワックス 1	モンタンワック ス 2	2:1:1
V10	酸化された PE ワックス	モンタンワックス 1	モンタンワック ス 2	2:1:1
M11	メタロセン PE ワックス	酸化されたメタロセン PE ワックス	ソルビタントリ ステアレート	1:1:1
V11	PE ワックス	酸化された PE ワック ス	ソルビタントリ ステアレート	1:1:1
M12	メタロセン PE ワックス	FT パラフィン		5:1
V12	PE ワックス	FT パラフィン		5:1

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

M = 本発明の例

V = 比較例

全ての試験体が DV50 約 8 μ m に微細化されている。

【 0 0 4 5 】

(表 3) 艶消しの目的で青色ハイブリッド粉末塗料中に微小化ワックスを混入

	ワックス	ワックス割合	光沢 (60° 角度)
実施例 1	ワックスなし	0%	96
実施例 2	M2	0.5%	90
実施例 3	V2	0.5%	92
実施例 4	M2	1.0%	88
実施例 5	V2	1.0%	90
実施例 6	M2	2.0%	80
実施例 7	V2	2.0%	83
実施例 8	M3	0.5%	93
実施例 9	V3	0.5%	96
実施例 10	M3	1.0%	90
実施例 11	V3	1.0%	94
実施例 12	M3	2.0%	88
実施例 13	V3	2.0%	91
実施例 14	M4	0.5%	30
実施例 15	V4	0.5%	35
実施例 16	M4	1.0%	7
実施例 17	V4	1.0%	10
実施例 18	M4	2.0%	7
実施例 19	V4	2.0%	8
実施例 20	M6	0.5%	90
実施例 21	V6	0.5%	94
実施例 22	M6	1.0%	85
実施例 23	V6	1.0%	90
実施例 24	M6	2.0%	75
実施例 25	V6	2.0%	78
実施例 26	M10	0.5%	93
実施例 27	V10	0.5%	96
実施例 28	M10	1.0%	88
実施例 29	V10	1.0%	92
実施例 30	M10	2.0%	81
実施例 31	V10	2.0%	87
実施例 32	M12	0.5%	92
実施例 33	V12	0.5%	95
実施例 34	M12	1.0%	87
実施例 35	V12	1.0%	92
実施例 36	M12	2.0%	82
実施例 37	V12	2.0%	87

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いで乾燥混合物を実験室用二軸スクリー式押出機 (APV社のPC19-25) で 110 ° Cおよび 250 回転 / 分で押出成形し、 <

125 μm に粉砕しそしてアルミニウムまたはスチール板にコロナ放電手段でスプレーガンによって適用する。焼付けた後(180 $^{\circ}\text{C}$ で15分)、被覆された薄板を24時間の間、制御された空気調和室に保存し、その後に光沢(60 $^{\circ}$)を測定した。

【0047】

実施例2～37の全てにおいて、本発明の試験体(M1-M12)は比較例(V1-V12)よりもいずれの場合にも優れた結果を発揮した。

【0048】

(表4) 摩擦滑性化のために青色ハイブリッド粉末塗料中に微小化ワックスを混入

	ワックス	ワックスの割合	摩擦滑性
実施例 38	ワックスなし	0%	0.33
実施例 39	M3	0.5%	0.27
実施例 40	V3	0.5%	0.29
実施例 41	M3	1.0%	0.25
実施例 42	V3	1.0%	0.27
実施例 43	M3	2.0%	0.21
実施例 44	V3	2.0%	0.25
実施例 45	M4	0.5%	0.22
実施例 46	V4	0.5%	0.24
実施例 47	M4	1.0%	0.20
実施例 48	V4	1.0%	0.23
実施例 49	M4	2.0%	0.15
実施例 50	V4	2.0%	0.18
実施例 51	M11	0.5%	0.17
実施例 52	V11	0.5%	0.19
実施例 53	M11	1.0%	0.16
実施例 54	V11	1.0%	0.17
実施例 55	M11	2.0%	0.13
実施例 56	V11	2.0%	0.15

10

20

30

40

【0049】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いでその乾燥混合物を実験室用二軸スクリー式押出機(APV社のPC19-25)で110 $^{\circ}\text{C}$ 、250回転/分で押出成形し、<125 μm に粉砕しそしてアルミニウムまたはスチール板にコロナ放電でスプレーガンによって適用する。焼付けた後(180 $^{\circ}\text{C}$ で15分)、被覆された板を24時間の間、制御された空気調和室に保存し、その後に(AItekに従って)摩擦滑性を測定した。

【0050】

実施例38～56の全てにおいて、本発明の試験体(M3、M4、M11)は比較例(V3、V4、V1)よりもいずれの場合にも良好な結果(低い滑り摩擦)を示した。

【0051】

(表5) 鉛筆硬度を改善する目的で白色のハイブリッド粉末塗料中に混入

	ワックス；処方全体を基準としていずれも1%	Wolff-Wilborn 鉛筆硬度
実施例 57	ワックスなし	2B
実施例 58	M2	HB
実施例 59	V2	B
実施例 60	M3	F
実施例 61	V3	HB
実施例 62	M4	F
実施例 63	V4	HB
実施例 64	M6	F
実施例 65	V6	B
実施例 66	M7	H
実施例 67	V7	B
実施例 68	M10	HB
実施例 69	V10	HB

10

20

【0052】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いでその乾燥混合物を実験室用二軸スクリー式押出機 (APV社のPC19-25) で 110 °C、250 回転/分で押出成形し、< 125 μm に粉砕しそしてアルミニウムまたはスチール板にコロナ放電でスプレーガンによって適用する。焼付けた後 (180 °Cで15分)、被覆された薄板を24時間の間、制御された空気調和室に保存し、その後に (Wolff-Wilbornに従って) 鉛筆硬度を測定した。

【0053】

実施例 57～69の全てにおいて本発明の試験体は比較例での場合よりもいずれも高い鉛筆硬度を達成できた。

【0054】

(表6) 耐摩擦性を向上させるために白色のハイブリッド粉末塗料中に混入

30

	ワックス；処方全体を基準としていずれも1%	200回転後の摩擦試験
実施例 70	ワックスなし	52 mg
実施例 71	M2	48 mg
実施例 72	V2	50 mg
実施例 73	M3	35 mg
実施例 74	V3	41 mg
実施例 75	M4	25 mg
実施例 76	V4	42 mg
実施例 77	M6	20 mg
実施例 78	V6	46 mg
実施例 79	M7	15 mg
実施例 80	V7	38 mg
実施例 81	M10	25 mg
実施例 82	V10	40 mg

10

20

【0055】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いでその乾燥混合物を実験室用二軸スクリー式押出機 (APV社のPC19-25) で 110 °C、250 回転/分で押出成形し、< 125 μm に粉砕しそしてアルミニウムまたはスチール板にコロナ放電でスプレーガンによって適用する。焼付けた後 (180 °Cで15分)、被覆された板を24時間の間、制御された空気調和室に保存し、その後に摩擦試験をTaber Abraserでの摩擦試験を行った。

30

【0056】

実施例70～82の全てにおいて本発明の試験体は比較例での場合よりもいずれも良好な結果 (より低い摩擦) を示した。

【0057】

(表7) 顔料の分散困難性を改善する目的で青色ハイブリッド粉末塗料中に混入

	ワックス；処方全体を基準としていずれも 1 %	色の濃さ
実施例 83	ワックスなし	100%
実施例 84	M1	110%
実施例 85	V1	107%
実施例 86	M2	105%
実施例 87	V2	100%
実施例 88	M3	107%
実施例 89	V3	102%
実施例 90	M6	105%
実施例 91	V6	100%
実施例 92	M8	107%
実施例 93	V8	105%
実施例 94	M10	120%
実施例 95	V10	112%

10

20

【 0 0 5 8 】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いでその乾燥混合物を実験室用二軸スクリー式押出機 (APV社のPC19-25) で 110 ° C、250 回転/分で押出成形し、その過程で押出機への供給量を 7 0 % の消費電力とするように計量供給するように調整する必要がある。その後にはこの場合には生産量を確認、< 125 μ m に粉碎しそしてアルミニウムまたはスチール板にコロナ放電でスプレーガンによって適用する。焼付けた後 (180 ° Cで15分)、被覆された板を24時間の間、制御された空気調和室に保存し、その後に分散困難性を色の濃さによって測定した。

30

【 0 0 5 9 】

実施例 83 ~ 95 の全ての場合に本発明の試験体は比較例よりもいずれも良好な結果 (より良好な分散困難性) を示した。

【 0 0 6 0 】

(表 8) 生産性を改善する目的で青色ハイブリッド粉末塗料中に混入

	ワックス	ワックスの割合	1分当たり生産量
実施例 96	ワックスなし	0%	7500 g
実施例 97	M2	0.5%	9000 g
実施例 98	V2	0.5%	8600 g
実施例 99	M2	1.0%	9200 g
実施例 100	V2	1.0%	8700 g
実施例 101	M2	2.0%	9500 g
実施例 102	V2	2.0%	9000 g
実施例 103	M4	0.5%	8500 g
実施例 104	V4	0.5%	8200 g
実施例 105	M4	1.0%	8700 g
実施例 106	V4	1.0%	8400 g
実施例 107	M4	2.0%	8800 g
実施例 108	V4	2.0%	8400 g
実施例 109	M10	0.5%	8000 g
実施例 110	V10	0.5%	7500 g
実施例 111	M10	1.0%	10 100 g
実施例 112	V10	1.0%	9500 g
実施例 113	M10	2.0%	11 000 g
実施例 114	V10	2.0%	10 700 g
実施例 115	M12	0.5%	7600 g
実施例 116	V12	0.5%	7500 g
実施例 117	M12	1.0%	8500 g
実施例 118	V12	1.0%	8500 g
実施例 119	M12	2.0%	9000 g
実施例 120	V12	2.0%	8500 g

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いでその混合物を実験室用二軸スクリー式押出機 (APV社のPC19-25) で110 °Cで押出成形し、その過程で押出機への計量供給量を250回転/分で、60%の消費電力量に調整する必要があった。その後でこの場合には生産量を確かめた。

実施例 96 ~ 120のいずれの場合にも、本発明の試験体は比較例よりも良好な結果 (高い生産量) を示した。

【 0 0 6 2 】

(表 9) 消費電力を向上させるために青色ハイブリッド粉末塗料中に混入

	ワックス	ワックスの割合	消費電力
実施例 121	ワックスなし	0%	69%
実施例 122	M2	0.5%	61%
実施例 123	V2	0.5%	62%
実施例 124	M2	1.0%	60%
実施例 125	V2	1.0%	62%
実施例 126	M2	2.0%	57%
実施例 127	V2	2.0%	61%
実施例 128	M4	0.5%	65%
実施例 129	V4	0.5%	67%
実施例 130	M4	1.0%	62%
実施例 131	V4	1.0%	64%
実施例 132	M4	2.0%	59%
実施例 133	V4	2.0%	62%
実施例 134	M10	0.5%	59%
実施例 135	V10	0.5%	63%
実施例 136	M10	1.0%	54%
実施例 137	V10	1.0%	60%
実施例 138	M10	2.0%	51%
実施例 139	V10	2.0%	54%
実施例 140	M11	0.5%	60%
実施例 141	V11	0.5%	63%
実施例 142	M11	1.0%	56%
実施例 143	V11	1.0%	61%
実施例 144	M11	2.0%	54%
実施例 145	V11	2.0%	57%
実施例 146	M12	0.5%	60%
実施例 147	V12	0.5%	66%
実施例 148	M12	1.0%	59%
実施例 149	V12	1.0%	63%
実施例 150	M12	2.0%	58%
実施例 151	V12	2.0%	60%

10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

ワックスを高速ミキサー中で個々の原料と互いに混合し、次いでその混合物を実験室用二軸スクリー式押出機 (APV社のPC19-25) で 110 °Cで押出成形し、その際に計量供給量を 3 . 0 に調整し、次いで消費電力を測定した。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成16年4月14日 (2004.4.14)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

粉末塗料においての添加物としての、メタロセン触媒によって合成されたポリオレフィン

ワックスの用途において、ポリオレフィンワックスが70～165℃の滴り点、140℃で10～10,000 mPa・sの溶融粘度および0.85～0.98 g/cm³の密度および M_w / M_n として表される5より小さい分子量分布を有しそしてポリオレフィンワックスが以下の

- a) ポリエチレングリコール、
- b) PE-ワックス、
- c) PTFE-ワックス、
- d) PP-ワックス、
- e) アミドワックス、
- f) FT-パラフィン、
- g) モンタンワックス、
- h) 天然ワックス、
- i) マクロ結晶質および微小結晶質パラフィン、
- j) 極性ポリオレフィンワックス、
- k) ソルビタンエステル、
- l) ポリアミド、
- m) ポリオレフィン、
- n) PTFE、
- o) 湿潤剤、または
- p) 珪酸塩、

からなる群から選択される1種類以上の助剤および添加物と、ポリオレフィンワックス：助剤および添加物の重量比1:50～50:1（重量％）でブレンドした状態で存在する、上記用途。

【請求項2】

ポリオレフィンワックスが炭素原子数3～6のオレフィンまたはスチレンから誘導されている、請求項1に記載の用途。

【請求項3】

ポリオレフィンワックスが極性変性されている請求項1または2のいずれか一つに記載の用途。

【請求項4】

ポリオレフィンワックスおよび場合によっては添加された助剤および添加物が $d_{90} < 40$ m mの粒度分布を有する超微細粉末として存在する、請求項1～3のいずれか一つに記載の用途。

【請求項5】

バインダー、顔料および充填剤並びに通例の助剤よりなる粉末塗料を製造する方法において、請求項1～4のいずれか一つに記載に従う添加物を添加することを特徴とする、上記方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 03/03518
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D123/02 C09D123/30 C09D7/12 C08L91/06 C08L23/04 C08L91/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 23 441 A (CLARIANT GMBH) 29 November 2001 (2001-11-29) paragraphs '0003!', '0010!', '0035!'-'0037!' ----	1-7
X	DE 100 63 422 A (CLARIANT GMBH) 2 August 2001 (2001-08-02) page 7, line 64 -page 9, line 35 ----	1-7
A	EP 0 890 619 A (CLARIANT GMBH) 13 January 1999 (1999-01-13) page 2, line 10-13; claim 4 -----	6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search 23 June 2003		Date of mailing of the international search report 30/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10023441	A	29-11-2001	DE 10023441 A1	29-11-2001
			WO 0185855 A1	15-11-2001
			EP 1287085 A1	05-03-2003
DE 10063422	A	02-08-2001	DE 10063422 A1	02-08-2001
			WO 0185855 A1	15-11-2001
			EP 1287085 A1	05-03-2003
EP 0890619	A	13-01-1999	DE 19810891 A1	14-01-1999
			EP 0890619 A1	13-01-1999
			JP 11071545 A	16-03-1999
			US 6080902 A	27-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03518

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D123/02 C09D123/30 C09D7/12 C08L91/06 C08L23/04 C08L91/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EP0-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 23 441 A (CLARIANT GMBH) 29. November 2001 (2001-11-29) Absätze '0003!', '0010!', '0035!'-'0037!	1-7
X	DE 100 63 422 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2001 (2001-08-02) Seite 7, Zeile 64 -Seite 9, Zeile 35	1-7
A	EP 0 890 619 A (CLARIANT GMBH) 13. Januar 1999 (1999-01-13) Seite 2, Zeile 10-13; Anspruch 4	6
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Juni 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 30/06/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 RV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schmidt, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03518

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10023441 A	29-11-2001	DE 10023441 A1	29-11-2001
		WO 0185855 A1	15-11-2001
		EP 1287085 A1	05-03-2003
DE 10063422 A	02-08-2001	DE 10063422 A1	02-08-2001
		WO 0185855 A1	15-11-2001
		EP 1287085 A1	05-03-2003
EP 0890619 A	13-01-1999	DE 19810891 A1	14-01-1999
		EP 0890619 A1	13-01-1999
		JP 11071545 A	16-03-1999
		US 6080902 A	27-06-2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00	

(72)発明者 クレントリンガー・エルンスト
ドイツ連邦共和国、フリートベルク、ウルリヒストラーセ、 6 3

(72)発明者 ノヴィツキ・ディーター
ドイツ連邦共和国、ゲルストホーフェン、ライプツィガー・ストラーセ、 2 3

F ターム(参考) 4J038 BA212 CB002 CB022 CB092 CD122 DB001 DD001 DH002 HA456 JA55
KA08 PA02